Struktur und Eigenschaften von Dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten Polyestern*

Von Rolf Zimmermann und F. Reiners
Chemische Werke Albert AG, Wiesbaden-Biebrich (BRD)

Der Einbau von Dicyclopentadien oder Endomethylentetrahydrophthalsäure in ungesättigte Polyester ist bekannt[1] und wird in einer Reihe von Patenten geschützt[2-4]. Obwohl die Entwicklung dieser einzelnen Verfahren schon einige Jahre zurückliegt, wurde in der Fachliteratur bisher keine Arbeit veröffentlicht, in der Aufbau und Eigenschaften dieser Dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten Polyester analysiert und mit denen herkömmlicher Polyester verglichen werden. Wir führten eine solche analytische Untersuchung durch und konnten zeigen, daß für die Zusammensetzung der Harze und ihre technologischen Eigenschaften zwei Faktoren, nämlich der Zeitpunkt des Dicyclopentadien-Einbaus in den Polyester und die Art der Temperaturführung während der Kondensation von Bedeutung sind[5].

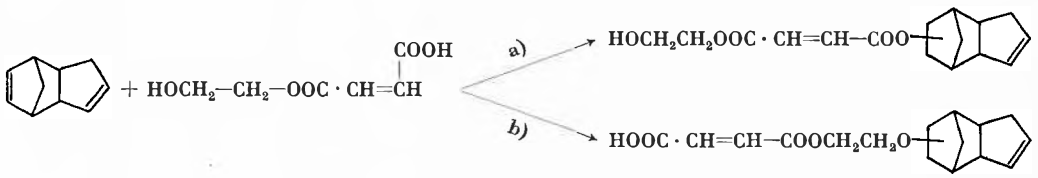
Obwohl zu erwarten war, daß der Einbau von Dicyclopentadien in ungesättigte Polyester im allgemeinen durch Spaltung in Cyclopentadien und anschließende Diensynthese mit Maleinsäurederivaten eintritt, fanden wir neben dieser Umsetzung zwei weitere Reaktionen, durch die der Dicyclopentadien-Einbau erfolgen kann: Bei der Kondensation der Ausgangsprodukte eines ungesättigten Polyesters, der beispielsweise aus Maleinsäureanhydrid, Äthylenglykol und Dicyclopentadien aufgebaut werden soll, entsteht zunächst aus Maleinsäureanhydrid und Äthylenglykol ein Halbester. Dieser Maleinsäureäthylenglykolhalbester kann bei höheren Temperaturen mit Dicyclopentadien reagieren, indem entweder die Carboxylgruppe (Weg a) oder die Hydroxylgruppe (Weg b) an die Doppelbindung des Bicycloheptenringes addiert wird. Bei dieser Reaktion wird unter Endo-exo-Umlagerung[6] eine neue Ester- bzw. Ätherbindung gebildet:

Im Laufe der weiteren Kondensation werden diese Substanzen an ihren reaktionsfähigen Endgruppen weiter umgesetzt, so daß sie im Polyester als echte Bestandteile der Ketten vorliegen. In welchem Maße die Reaktionen a) und b) während der Polykondensation neben der Diensynthese eintreten, wird im folgenden an drei Beispielen erläutert.

Wir stellten aus jeweils gleichen Mengen an Ausgangsprodukten, z.B. 4 Mol Maleinsäureanhydrid, 4 Mol Äthylenglykol und 1,5 Mol Dicyclopentadien, durch unterschiedliche Kondensationsbedingungen die folgenden drei verschiedenen Harztypen her:

1. *Harztyp «180»*:* Alle Harzkomponenten wurden zu Beginn der Umsetzung vereinigt und das Harz unter den für Polyester üblichen Kondensationstemperaturen von 180 bis 190 °C hergestellt.
2. *Harztyp «120»:* Hier vermischte man gleichfalls alle Bestandteile zu Beginn der Umsetzung, hielt die Temperatur jedoch zunächst bei 120 bis 130 °C und steigerte sie erst nach dem vollständigen Einbau des Dicyclopentadiens bis zum Ende der Reaktion auf 180 bis 190 °C.
3. *Harztyp «110»:* Zunächst wurde bei etwa 110 °C Maleinsäureanhydrid mit Äthylenglykol zum Halbester umgesetzt, das Dicyclopentadien nach Beendigung dieser Reaktion zugegeben und die Kondensationstemperatur langsam auf 180 bis 190 °C erhöht. Bei dieser Temperatur wurde bis zum Ende der Umsetzung kondensiert.

Gemessen an der Dauer der nach Zugabe des Dicyclopentadiens erfolgenden weiteren Kondensation ist der Harztyp «180» der größten Wärmebelastung ausgesetzt.



* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

* Die Typenbezeichnung ist so gewählt, daß jeweils die Temperatur des ersten Reaktionsschrittes angegeben wird. Dadurch wird eine schnelle Übersicht über die bei jedem Typ benutzte charakteristische Kondensationstemperatur erreicht.

[1] E. Müller in Houben-Weyl, *Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band 14/2, S. 32, Verlag Thieme, Stuttgart 1963. S. I. Omelcenko, M. N. Priz u.a. (russisch), Referat: *Literatur-Schnelldienst des Deutschen Kunststoffinstituts Darmstadt 1964*, (Heft 1) 31.

[2] DBP 1007059, United States Rubber Co., Erfinder: W. Cummings und M. Botwick; *Chem. Abstr. 53* (1959) 23074.

[3] USP 2671070, United States Rubber Co., Erfinder: R. L. Knapp. *Chem. Abstr. 48* (1954) 6161.

[4] Franz. Pat. 1317444, Chemische Werke Albert, Erfinder R. Zimmermann.

[5] R. Zimmermann und F. Reiners, *Fette, Seifen, Anstrichmittel 88* (1964) 670.

[6] P. D. Bartlett und A. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc. 68* (1946) 6.

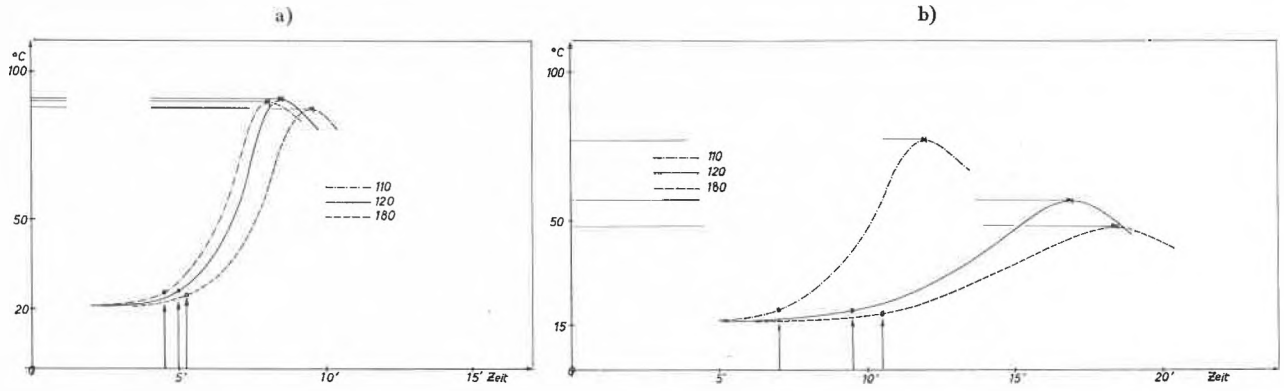


Abb. 1. Reaktivitätskurven der Harze «110», «120» und «180» bei der Anpolymerisation von 30% Styrol. Katalysierung: 1% Benzoylperoxyd + 0,15% N,N-Dimethyl-*p*-toluidin, Temperatur des umgebenden Wasserbades: a) 20 °C, b) 15 °C

Diese Belastung ist für Typ «120» wesentlich geringer und erreicht ihr Minimum bei Harz «110». Wie die gemessenen Farbzahlen zeigen, tritt mit zunehmender Wärmebelastung während der Kondensation eine deutliche Verfärbung der Harze ein:

Harztyp	Farbzahl
«110»	2
«120»	4
«180»	11

Eine weitere typische Verhaltensweise ist die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Polyester bei der Anpolymerisation von Styrol. Die Temperatur–Zeit-Diagramme der Abb. 1 zeigen dieses unterschiedliche Verhalten der drei Harze, das besonders bei niedrigen Anspringtemperaturen (Kurve b) deutlich zum Ausdruck kommt.

Der Vergleich der einzelnen Kurven zeigt, daß ein Zusammenhang zwischen Herstellungsbedingungen der ungesättigten Polyester und ihrer Reaktivität besteht. Die verschieden hohe Reaktivität der Harze ist auf die unterschiedliche Anzahl von polymerisierbaren Doppelbindungen zurückzuführen, die ihrerseits wieder von den jeweils angewandten Reaktionsbedingungen abhängt. Damit ist gezeigt, daß die Doppelbindungen des eingesetzten Maleinsäureanhydrids bei unterschiedlicher Temperaturführung und verschiedener zeitlicher Dicyclopentadien-Zugabe in verschieden starkem Maße mit Dicyclopentadien bzw. Cyclopentadien zu Endomethylentetrahydrophthalsäure-derivaten reagieren. – Diese Folgerung wird durch die Analyse der Polyester bestätigt, wie aus den quantitativen Einzelbestimmungen ihrer sauren und alkoholischen Bestandteile hervorgeht.

Die Analyse von Dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten Polyestern

Zur Ausführung der Analyse wurden die Harze durch Kochen mit 25prozentiger methanolischer Kalilauge verseift, das Methanol langsam addestilliert und durch allmähliche Zugabe von Wasser ersetzt. In dieser Hydrolysatlösung wurden die einzelnen Komponenten wie folgt bestimmt:

a) Bestimmung der sauren Bestandteile

Vor der quantitativen Bestimmung der einzelnen Dicarbonsäuren war wichtig, zu wissen, welche Säuren im Polyesterhydrolysat anwesend sein können. Das sind auf Grund der Vorgänge während der Polyesterherstellung und -verseifung in erster Linie Maleinsäure und Fumarsäure, wobei letztere aus Maleinsäure oder deren Derivaten durch Isomerisierung entstanden ist. Ferner sind beträchtliche Mengen Endomethylentetrahydrophthalsäure vorhanden, und es muß schließlich mit dem Vorliegen von Äpfelsäure und Alkoxybernsteinsäuren gerechnet werden, denn beide können bei der Verseifung von Polymaleinaten mit alkoholischen Laugen als Nebenprodukte auftreten[7].

Wegen der verhältnismäßig großen Zahl dieser Säuren im Polyesterhydrolysat, die möglicherweise Störungen bei den quantitativen Einzelbestimmungen hervorrufen könnten, erschien es uns nicht zweckmäßig, Malein-, Fumar- und Endomethylentetrahydrophthalsäure als wichtigste Säuren des Hydrolysates nebeneinander ohne vorhergehende Trennung in die Einzelkomponenten zu bestimmen. Wir trennten daher das Säuregemisch und wählten als Trennmethode die Austauschchromatographie, die sich anderen Methoden – insbesondere der fraktionierten Kristallisation – als weitaus überlegen erwies.

Zur Trennung der Säuren wurde wie folgt verfahren: 40 cm³ der wäßrigen Hydrolysatlösung wurden zunächst an einer mit 100 cm³ des sauren Ionenaustauschers Lewatit S100 beschickten Chromatographiesäule von Alkaliionen befreit und nach vollständiger Elution der sauren Komponenten auf ein Volumen von etwa 150 cm³ eingeengt. Anschließend wurde die so erhaltene Lösung auf eine zweite Säule gegeben, die 150 cm³ des basischen Ionenaustauschers Dowex 1 × 8 enthielt. Das Austauscherharz war vorher durch Waschen mit Natriumformiatlösung in seine Formiatform übergeführt worden.

[7] P. Fijolka, I. Lenz und F. Runge, *Makromol. Chem. 26* (1958) 61; P. Fijolka, R. Kayler und I. Lenz, *Kunststoffe 49* (1959) 222; I. Arendt und H. J. Schenck, *Kunststoffe 49* (1959) 321.

Nach dem Einziehen der wäßrigen Lösung in die Austauschersäule wurde nach der von H. Busch, R. B. Hulbert und V. R. Potter[8] für die Trennung von mehrwertigen Carbonsäuren beschriebenen Methode in der Weise mit Ameisensäure eluiert, daß deren Konzentration mit fortschreitender Chromatographie allmählich von 1-*n* auf 12-*n* gesteigert wurde. Das Eluat wurde fraktioniert in Form von 250 Fraktionen zu je 5 cm³ in gewogenen Reagenzgläsern aufgefangen, die einzelnen Fraktionen im Ölpumpenvakuum bei etwa 50 °C zur Trockne gedampft und die Menge der jeweils eluierten Säure durch erneute Wägung des betreffenden Reagenzglases bestimmt.

Abb. 2 zeigt die Verteilung der Dicarbonsäuren auf die einzelnen Fraktionen:

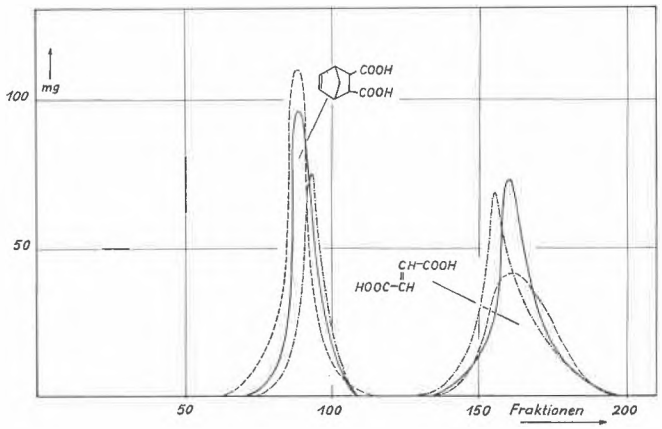


Abb. 2. Trennung der Dicarbonsäuren des Polyesterhydrolysates durch Austauschchromatographie an Dowex 1 × 8 (Harztypen: – – – «180», ——— «120», –·–·– «110»)

Wie die Abbildung erkennen läßt, sind überraschenderweise nur zwei Dicarbonsäuren vorhanden, die aus den Fraktionen 60 bis 110 und 140 bis 195 isoliert wurden. Die Säuren wurden durch Bestimmung ihrer Schmelzpunkte und auf Grund ihrer R_f-Werte im Dünnschichtchromatogramm charakterisiert; sie erwiesen sich als Endomethylentetrahydrophthalsäure und Fumarsäure. Die dünnschichtchromatographische Identifizierung der Säuren erfolgte an 250 μ dicken Schichten von Kieselgel G im Laufmittel Äthanol–25prozentiges Ammoniak–Wasser (80:4:16)[9], das man zur Erzielung scharfer Fleckenränder mit 1% festem Ammoniumcarbonat gepuffert hatte. Die Säuren wurden nach Besprühen mit Anilin-Glucose-Reagenz durch halbstündiges Entwickeln im Trockenschrank bei 100 °C sichtbar gemacht und erschienen als braune Flecken mit folgenden R_f-Werten:

Endomethylentetrahydrophthalsäure	0,23
Fumarsäure	0,73

(Maleinsäure hat den R_f-Wert 0,36, vgl. Abb. 3).

[8] H. Busch, R. B. Hulbert und V. R. Potter, *J. Biol. Chem. 196* (1952) 717.

[9] K. Randerath, *Dünnschichtchromatographie*, S. 213 f., Verlag Chemie, Weinheim 1962.

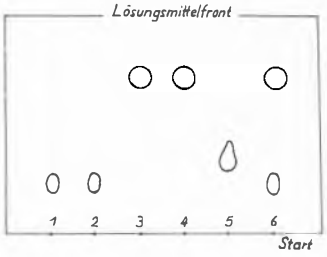


Abb. 3. Dünnschichtchromatographie von Dicarbonsäuren an Kieselgel G (1: Endomethylentetrahydrophthalsäure; 2: Polyesterhydrolysat, Fraktionen 60 bis 110; 3: Fumarsäure; 4: Polyesterhydrolysat, Fraktionen 140 bis 195; 5: Maleinsäure; 6: Säuregemisch des Polyesterhydrolysates vor der Trennung durch Austauschchromatographie)

Die Gesamtmengen an Fumarsäure und Endomethylentetrahydrophthalsäure in den Hydrolysaten der Harze «110», «120» und «180» wurden durch Auswertung der bei der Austauschchromatographie erhaltenen Einzelfraktionen ermittelt. Es wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

Tabelle 1. Dicarbonsäuren des Polyesterhydrolysates

Harztyp	Endomethylentetrahydrophthalsäure	Fumarsäure
«110»	38%	62%
«120»	46,5%	53,5%
«180»	52,5%	47,5%

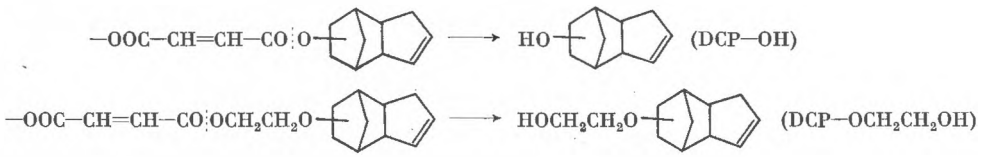
Die Bestimmung und Identifizierung der Dicarbonsäuren zeigt, daß im Polyesterhydrolysat keine Maleinsäure mehr vorhanden ist. Damit ist bewiesen, daß die durch Diensynthese nicht verbrauchte Maleinsäure während der Polykondensation oder der anschließenden Hydrolyse quantitativ in Fumarsäure umgelagert worden ist. Ob diese Umlagerung während der Kondensation oder der Hydrolyse eintritt, kann anhand der bisher vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß diese Isomerisierung zum größten Teil bereits während der Polykondensation erfolgt, denn nach Untersuchungen von L. Turunen[10] tritt sie besonders schnell ein, wenn Halbester der Maleinsäure vorliegen. Wie andere Autoren[11] zeigten, ist diese Umlagerung abhängig von der Art des verwendeten Glykols und wird durch die Anwesenheit von Phthalsäureanhydrid oder anderen Phthalsäurederivaten stark beschleunigt. Da in den hier untersuchten Polyestern Endomethylentetrahydrophthalsäure vorhanden ist, kann man auf eine ähnlich beschleunigende Wirkung dieser Säure schließen.

[10] L. Turunen, *Ind. Eng. Chem. 1962*, 40.

[11] I. Vancsó-Szmercsányi, K. Maros-Greger und E. Makaybödi, *J. Polymer Sci. 53* (1961) 241. – L. G. Curtis, D. L. Edwards, R. M. Simons, P. J. Trent und P. T. von Bramer, 19th Technical and Management Conference der Reinforced Plastic Division der SPI in Chicago (USA), Februar 1964, Referat: *Kunststoff-Rdsch. 11* (1964) 509.

b) Bestimmung der alkoholischen Bestandteile

Bei der Verseifung der Dicyclopentadien-modifizierten Polyester werden die Addukte aus Maleinsäureäthylenglykol-halbester und Dicyclopentadien (vgl. S. 150) an ihren hydrolysierbaren Bindungen gespalten und in alkoholische Verbindungen übergeführt:



Diese Alkohole, Dihydro-exo-dicyclopentadienol (im folgenden kurz als DCP–OH bezeichnet) und Äthylenglykol-mono-(dihydro-exo-dicyclopentadienyl)-äther (DCP–OCH_2CH_2OH), sind bekannt und können durch säurekatalysierte Anlagerung von Wasser[12] bzw. Äthylenglykol[13] an Dicyclopentadien dargestellt werden.

Die Bestimmung dieser Alkohole in dem Polyesterhydrolysat erfolgte nach folgender Methode: Die alkalische, vom Methanol restlos befreite Lösung wurde erschöpfend mit Chloroform ausgezogen, die Phasen im Scheidetrichter getrennt und die verbleibende wäßrige Lösung auf ein Volumen von einem Liter verdünnt. Aus der Chloroformphase verdampfte man das Lösungsmittel, destillierte den Rückstand im Vakuum einer Ölpumpe (0,2 mm Hg) und bestimmte die Hydroxylzahl des Destillates. Aus den gefundenen Hydroxylzahlen errechnet sich die folgende Zusammensetzung des Destillates:

Tabelle 2. Alkoholische Bestandteile des Polyesterhydrolysates

Harztyp	OH-Zahl	Zusammensetzung des Destillates (in %) DCP—OH	DCP—OCH_2CH_2OH
«110»	296	10	90
«120»	307	22	78
«180»	312	28	72

Die genaue Identifizierung der beiden Alkohole erfolgte durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G im Laufmittelsystem Chloroform–Essigester (9:1). Es wurde an 250 μ dicken Schichten in einer Kammer ohne Übersättigung chromatographiert (Laufzeit etwa 30 Minuten), nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur mit Vanillin-Perchlorsäure-Reagenz besprüht und durch halbstündiges Erhitzen auf 80 bis 100 °C im Trockenschrank entwickelt. Die beiden Alkohole bilden dunkelblaue Flecken auf schwach grauem Untergrund,

R_f-Werte: DCP–OCH_2CH_2OH 0,30
DCP–OH 0,44 (s. Abb. 4)

Wie die Chromatogramme zeigen, trat neben den Flecken der beiden Alkohole DCP–OH und DCP–OCH_2CH_2OH bei allen alkoholischen Dicyclopentadienderivaten (auch bei den synthetisch dargestellten Substanzen) der schwächer blaue Fleck einer weiteren Verbindung mit dem R_f-Wert 0,55 auf; er ist in Abb. 4 unterbrochen gezeichnet (◌). Die Menge dieses Nebenproduktes, dessen Natur und Entstehungsweise bisher nicht geklärt werden konnten, war jedoch in allen Fällen sehr gering und störte weder die qualitativen Nachweise noch die quantitativen Bestimmungen der einzelnen Hydrolyseprodukte.

Nach der Bestimmung des Äthylenglykols, die durch Oxydation mit Perjodsäure und jodometrischer Bestimmung des verbrauchten Perjodats[14] in der auf 1 Liter verdünnten wäßrigen Hydrolysatlösung nach Abtrennen der in Chloroform gelösten Alkohole DCP–OH und DCP–OCH_2CH_2OH (vgl. oben) erfolgt, ergibt sich die in Tabelle 3 zusammengestellte Gesamtbilanz der einzelnen Polyesterkomponenten:

Tabelle 3. Quantitative Analysen der Bestandteile von Dicyclopentadien-modifizierten Polyestern

Ausgangssubstanz	Harz	Nach der Hydrolyse zurückgewonnen (in % der eingesetzten Mengen)				Summe (%)
		frei		in DCP—OCH_2CH_2OH		
Äthylenglykol	«110»	77,4		21,8		99,2
	«120»	81		15		96
	«180»	91		10		101
		abdest.	in DCP—OH	in DCP—OCH_2CH_2OH	in EMS*	
Dicyclopentadien	«110»	0	8	57,5	35	100,5
	«120»	2,5	13,5	38,5	45,5	100
	«180»	4,5	13,5	27	53	98
		in Fumarsäure		in EMS*		
Maleinsäureanhydrid	«110»	69,5		26,8		96,3
	«120»	63,3		35		98,3
	«180»	57		40,3		97,3

* Endomethylentetrahydrophthalsäure.

[12] H. A. Bruson und T. W. Riener, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 1178; vgl. USP 2358314, 2374173, 2393607, Resinous Products and Chemical Co., Erfinder: H. A. Bruson.

[13] USP 2393609, Resinous Products and Chemical Co., Erfinder: H. A. Bruson; *Chem. Abstr. 40* (1946) 3777.

[14] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band 2, S. 360 f., Verlag Thieme, Stuttgart 1953.

Diese Zusammenstellung liefert im Rahmen der üblichen Fehlergrenzen folgende Aussagen über den Aufbau der Dicyclopentadien-modifizierten Polyesterharze:

1. Bedingt durch die stärkere Wärmebelastung wird im Harztyp «120» und «180» mehr Dicyclopentadien durch Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid verbraucht als im Harz «110». Da die Doppelbindung der entstandenen Endomethylentetrahydrophthalsäure bei der Anpolymerisation von Styrol an die untersuchten ungesättigten Polyester nicht in Reaktion tritt, folgt aus diesem Befund, daß die Reaktivität der Harze in der Reihenfolge «110» – «120» – «180» abnimmt.
2. Das in der Diensynthese nicht verbrauchte Dicyclopentadien wird in Form seiner alkoholischen Derivate Dihydro-exo-dicyclopentadienol (DCP–OH) und Äthylenglykol-mono-(dihydro-exo-dicyclopentadienyl)-äther (DCP–OCH_2CH_2OH) in die Polyester eingebaut; diese monofunktionellen Alkohole sind Endgruppen der Molekülkette.

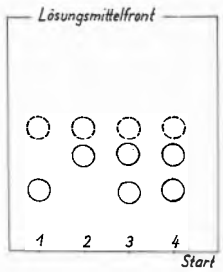


Abb. 4. Dünnschichtchromatographie der Alkohole DCP—OH und DCP—OCH_2CH_2OH an Kieselgel G (1: DCP—OCH_2CH_2OH, synthetisch; 2: DCP—OH, synthetisch; 3: Gemisch aus synthetischen DCP—OCH_2CH_2OH und DCP—OH; 4: alkoholische Bestandteile des Polyesterhydrolysates)

Diese Befunde stehen in Einklang mit dem Verhalten der untersuchten Polyester und beweisen die unterschiedliche Zusammensetzung der aus gleichen Substanzen, aber durch verschiedene Reaktionsführung hergestellten Harze.